

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF FOAMED SHEET

(11) 63-301241 (A) (43) 8.12.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-136237 (22) 30.5.1987
 (71) HUMAN IND CORP (72) SADA O KUMASAKA(1)
 (51) Int. Cl. C08J9/40

PURPOSE: To obtain a foamed sheet freed of twists and tears, by coating or impregnating a flexible foam sheet having open cells with water and impregnating this sheet with an aqueous dispersion.

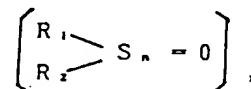
CONSTITUTION: The surface of a flexible foamed sheet such as a polyurethane foam sheet having open cells is coated with water, or impregnated with water. This foamed sheet is impregnated with an aqueous dispersion such as an aqueous latex or an aqueous emulsion to obtain the purpose foamed sheet. The step of impregnation with the specified immersion solution in the above process is followed by a step of suitably controlling the amount of the immersed solution by squeezing rolls and a step of drying, heating and curing. By coating or impregnating the sheet with water by spraying it prior to the impregnation with the aqueous dispersion in this production process, the water can function as an agent for introducing the immersion solution to permit it to penetrate into the inside of the sheet. Therefore, the sheet is prevented from being twisted or torn.

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

(11) 63-301242 (A) (43) 8.12.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-137657 (22) 2.6.1987
 (71) BRIDGESTONE CORP (72) TAKASHI HOSHINO
 (51) Int. Cl. C08L9/00, C08K5/57

PURPOSE: To obtain a rubber composition which can give a tire which can retain a low fuel consumption and running stability for a long period of time, by mixing a diene rubber with a specified reaction product of an alkyltin oxide or a specified organotin compound.

CONSTITUTION: A rubber composition prepared by mixing 100pts.wt. diene rubber with a reaction product of an alkyltin oxide of the formula with a low-temperature softener of a phthalic diester or a fatty acid ester or an Sn-S bond-containing organotin compound used in combination with said low-temperature softener so that the content (in terms of tin) of the compound may be at least 0.2pt.wt. In the formula, R₁ and R₂ are each a 1~10C alkyl, and X is 1 or 3. Examples of said reaction products include those of dioctyl phthalate with dibutyltin oxide or with dioctyltin oxide.

**(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE**

(11) 63-301243 (A) (43) 8.12.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-137751 (22) 2.6.1987
 (71) YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE (72) TAKAO MURAKI(4)
 (51) Int. Cl. C08L9/00, B60C1/00, C08K3/04, C08L7/00, C08L23/22

PURPOSE: To obtain a rubber composition excellent in skid resistance and abrasion resistance and not injured in blowout resistance, by mixing a specified stock rubber with carbon blacks specified in nitrogen adsorption specific surface area and DBP absorption.

CONSTITUTION: A rubber composition prepared by mixing 100pts.wt. stock rubber (A) comprising at least one member selected from among a styrene/butadiene copolymer rubber of a styrene content $\geq 30\%$, a butadiene rubber, a synthetic isoprene rubber, a natural rubber, a butyl rubber, a halogenated butyl rubber and a mixture thereof with a carbon black (B1) of a nitrogen adsorption specific surface area (N₂SA) $\geq 190\text{m}^2/\text{g}$, and a dibutyl phthalate absorption (DBP absorption) $\geq 115\text{m}^3/100\text{g}$ and a carbon black (B2) of a nitrogen adsorption specific surface area $\geq 350\text{m}^2/\text{g}$ and a DBP $\leq 100\text{m}^3/100\text{g}$ (these carbon blacks are used at a weight ratio of 90~20:10~80 and amount of 40~300 pts.wt.).

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開昭 63-301242

(43) 【公開日】 昭和 63 年 (1988) 12 月 8 日

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C08L 9/00

C08K 5/57 CAM

C08K 5/57 KDV

【審査請求】 未請求

【全頁数】 4

(21) 【出願番号】 特願昭 62-137657

(22) 【出願日】 昭和 62 年 (1987) 6 月 2 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000527

【氏名】 (株) ブリヂストン

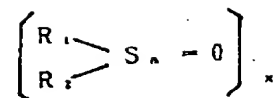
(72) 【発明者】

【氏名】 星野 隆

(57) 【要約】

〔目的〕 ジエン系ゴムに、アルキルスズオキサイドとの特定の反応生成物、または特定の有機スズ化合物を配合することにより、タイヤの低燃費性能、走行安定性を長期に亘り維持できるゴム組成物を得る。

〔構成〕 ジエン系ゴム 100 重量部に対し、式で示されるアルキルスズオキサイドとフタル酸系ジエステルまたは脂肪酸系エステルの低温軟化剤との反応生成物、若しくは前記低温軟化剤と組み合わせて使用される S_n-S 結合を有する有機スズ化合物が、スズの含有率で 0.2 重量部以上となるように配合したゴム組成物。式中、 $R \cdot$ 、 $R \cdot$ は C1~10 のアルキル；X は 1, 3 を表わす。使用される低温軟化剤とアルキルスズオキサイドとの反応生成物としては、ジオクチルフタレートとジブチルスズオキサイドまたはジオクチルスズオキサイドとの反応生成物が例示される。



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-301242

⑬ Int.Cl.*

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月8日

C 08 L 9/00
C 08 K 5/57CAM
KDV

A-6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭62-137657

⑰ 出 願 昭62(1987)6月2日

⑱ 発 明 者 星 野 隆 東京都昭島市美堀町5-20 拝島ハイッ1-701

⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

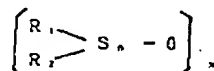
⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. ジエン系ゴム100重量部に対し、次の一般式：



(式中のR₁およびR₂は夫々炭素数1~10個のアルキル基、xは1または3を示す)で表されるアルキルスズオキサイドとフタル酸系ジエステルまたは脂肪酸系エステルの低温軟化剤との反応生成物、若しくは前記低温軟化剤と組み合わせて使用されるS_n-S結合を有する有機スズ化合物が、スズの含有率で0.2重量部以上となるように配合されたことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は乗用車若しくは二輪車に適用可能なタイヤのトレッド用ゴム組成物に関するものであり、

更に詳しくはオールシーズン低燃費タイヤやスタッドレスタイヤの如くトレッドゴムの粘弾性を広い温度範囲でコントロールし、かつその経時変化を極力抑える必要があるタイヤのトレッドゴム用組成物に関するものである。

ここで、オールシーズン低燃費タイヤとは、例えば晴天時の乾いた路面でも、雨天時の濡れた路面でも、氷雪路面でも安定した走行性能が得られ、かつ低燃費性能を有するタイヤのことをいう。一方、スタッドレスタイヤとは、特に氷雪路面の走行を重視してはいるがそれ以外の路面でも著しい性能低下を来すことなくフルシーズン使用可能であることを前提にしたタイヤのことをいう。

(従来の技術)

従来、この種のタイヤ用ゴム組成物に関しては多くの特許出願がなされている。

例えば、特願昭60-203181号公報や特願昭58-79406号公報記載の技術では、タイヤトレッド用ゴム組成物において、広い温度範囲で所望の粘弾性特性を得るために種々のガラス転移温度のポリ

特開昭63-301242 (2)

マーを適当にブレンドしたり、更には低温性の良好な軟化剤を配合するなどの手法が採られている。具体的には、ガラス転移温度の低い天然ゴムやポリブタジエンゴムと、ガラス転移温度の高いスチレン・ブタジエン共重合体ゴムやポリイソブチレン・イソブレン共重合体ゴム等とをほどよく組み合わせたり、エステル系低温可塑剤等を併用したりすることが提示されている。

また、特願昭58-180822号公報等では、スチレン・ブタジエン共重合体ゴムについて、この重合過程でハロゲン化スズ化合物とカップリング反応させて得たスズカップリングスチレン・ブタジエン共重合体ゴムにより低燃費性能と濡れた路面での走行安定性とを両立することが提示されており、これはブレンドポリマーの一つとして検討されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記従来技術の如き単なる材料の組み合わせによる最適化では昨今の排塵公害によるスパイク禁止の動きや、より高いレベルでの

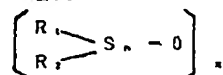
性能バランスを求める市場や自動車メーカーの要望を満足できないのが実情である。すなわち、既知材料の組み合わせだけを委えて特定の性能の向上を図った場合、他のいずれかの性能の大幅低下を避けることができなかったからである。例えば、天然ゴムを増量させた場合には氷雪路面での走行性能は改善されるが、濡れた路面での走行性能の大幅な低下を生み、また低温軟化剤の一定量以上の使用は破壊特性や燃費に悪影響を及ぼした。更に低温性の良好な軟化剤を使用しているタイヤにおいては、その揮発性のために本来の目的である低硬度が長期に亘って維持されにくく、すなわち硬度の経時変化が大きいという欠点があった。

従って本発明の目的は、タイヤの低燃費性能や、乾燥路面、濡れ路面および氷雪路面の走行安定性のいずれの性能をも犠牲にすることなく全ての性能、またはいずれかの性能をレベルアップし、かつそれを長期に亘り維持することのできるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、前記目的を達成するために、氷雪路面での走行性能 (-20°C および 0°C の貯蔵弾性率 E')、濡れた路面での走行性能 (0°C の $\tan \delta$) および乾燥路面での燃費 (60°C の $\tan \delta$) 等の種々の要求性能について所望する方向に粘弾性をコントロールでき、しかもこれを長期に亘り維持することを可能にし得る低温軟化剤または添加剤につき鋭意検討した結果、ジエン系ゴムに対し、低温軟化剤と所定の有機スズ化合物との反応生成物、若しくは前記低温軟化剤と有機スズ化合物とを組み合わせることで所定量配合することにより前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ジエン系ゴム100重量部に対し、次の一般式：



(式中の R_1 および R_2 は夫々炭素数1~10個のアルキル基、 x は1または3を示す) で表される

アルキルスズオキサイドとフタル酸系ジエステルまたは脂肪酸系エステルの低温軟化剤との反応生成物、若しくは前記低温軟化剤と組み合わせる使用される $S_n - S$ 結合を有する有機スズ化合物が、スズの含有率で0.2重量部以上となるように配合されたことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

本発明で使用するもののできるジエン系ゴムとしては、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ハロゲン化ブチルゴム、イソブレンゴム等があり、これらを自由にブレンドして使用することができる。しかし、かかるジエン系ゴムのうち、ブタジエンゴムまたはスチレン・ブタジエン共重合体ゴムのいずれか一方を40重量部以上含有する配合系か、若しくはジエン系ゴム100重量部に対し軟化剤を15重量部以上含有する配合系とすることが、必要以上にムーニー粘度を上昇させないために好ましい。また、本発明者が出願済の特願昭60-275872号(出願日：昭和60年12月10日)で既に開示している如くジエン系

特開昭63-301242 (3)

(作 用)

本発明においては、アルキルスズオキシサイドと低温軟化剤との反応生成物、若しくは低温軟化剤と共に用いられるS。-S結合を有する有機スズ化合物の配合量を、ゴム分100重量部に対しスズ含有率で0.2重量部以上にすることが必要であるが、これは0.2重量部未満では粘弾性コントロール効果およびその維持効果が発揮され得ないからである。

具体的には、ジオクチルフタレートとジブチルスズオキシサイドとの反応生成物中のスズ含有率は18.3%、またジブチルスズサルファイド中のスズ含有率は44.8%であるため、夫々のゴム分100重量部に対する配合量は1.1重量部および0.4重量部以上ということになる。

(実施例)

次に本発明を実施例および比較例により説明する。

以下の第1表に示す配合割合(重量部)に従い、スタッドレスタイヤトレッド用ゴム組成物およびオールシーズン低燃費タイヤトレッド用ゴム組成

ゴムに有機スズ化合物を添加した場合にも一般にムーニー粘度が上昇するが、トレッドゴムのムーニー粘度が高過ぎると押出し機内で焦げと称する部分的加硫を起こし易くなるため、本発明では有機スズ化合物を必要以上に配合しないことが好ましい。

本発明で使用するのことができる前記低温軟化剤とアルキルスズオキシサイドとの反応生成物の一例として、ジオクチルフタレートとジブチルスズオキシサイドまたはジオクチルスズオキシサイドとの反応生成物を挙げることができる。

一方、配合段階で組み合わせるに適當な前記低温軟化剤とS。-S結合を有する有機スズ化合物としては、エステル系低温軟化剤とジブチルスズサルファイド等の組み合わせがある。

尚、本発明のゴム組成物には通常のゴム配合に使用される配合剤、例えばカーボンブラック、通常の軟化剤、積炭、加硫促進剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤等を必要に応じて適宜配合することができる。

物を製造した。

これらトレッドゴム組成物につき、加硫前のムーニー粘度、加硫サンプルの粘弾性特性、硬度および耐摩耗性を以下の方法で測定した。

イ) ムーニー粘度

ムーニー粘度計(SMV-200、島津製作所製)を使用して温度130℃にて測定し、結果を測定開始4分後のトルク値(ムーニー4分値)で表示した。

ロ) 粘弾性特性(貯蔵弾性率E'および損失係数tan δ)

岩本製作所製粘弾性スペクトロメーターを使用して同波数50cps、静歪率5%の伸長下にて動歪率1%の条件で測定した。尚、試料形状は長さ20mm、幅5mm、厚さ2mmの短冊状とした。

ハ) 硬度

JIS硬度計を用い、初期硬度および100℃で24時間経過後の硬度を測定した。

ニ) 耐摩耗性

ゴム組成物を試験室でのランボーン耐摩耗評価試験に供した。ゴム組成物をレオメーターにてト

ルクが最大値をとる時間の1.2倍の時間加硫し、スリップ率10%、荷重4.5kgでランボーン摩耗を評価した。比較例1の測定値を100として指数表示した。数値が大きい程良好な結果を示す。

これら測定結果を第1表に併記する。

特開昭63-301242 (4)

第1表

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3		1	2	3	4
天 然 ゴ ム	50	50	50		50	50	50	50
スチレン-ブタジエン共重合体								
ポリブタジエンゴム	35	35			35	35	35	
クロロプレンゴム	15	15			15	15	15	
カーボンブラック N339	80	80	50		80	80	80	50
アロマチックオイル	35	35	3		35	35	35	3
オレイン酸ブチルエステル	10	15	3		15	10	14	3
亜 鉛 塵	3	3	3		3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1		1	1	1	1
ジブチルスズサルファイド		1.0	0.5					
ジブチルフルボレート						5.0		
ジブチルフルボレート *1	5.0						1.0	
防 腐 剤 *2	1	1	1		1	1	1	1
促進剤 DM *3	0.2	0.2	0.3		0.2	0.2	0.2	0.3
促進剤 NBS *4	0.8	0.8	0.5		0.8	0.8	0.8	0.5
促進剤 OPB *5			0.1					0.1
純 黄	1.5	1.5	1.8		1.5	1.5	1.5	1.8
ムーニー粘度	44.0	43.0	51.0		42.0	43.0	43.5	48.0
E' (kg/cm ²)	110	106	175		135	140	120	210
tan δ	79	75	118		101	106	86	133
	0.34	0.36	0.38		0.36	0.35	0.34	0.35
	0.18	0.16	0.09		0.20	0.19	0.18	0.12
硬 度	52	51	57		54	54	53	59
	55	56	58		61	61	60	62
耐 摩 耗 性	117	115	162		100	102	104	140

*1...ジブチルフルボレートとジブチルスズオキサライドの反応生成物

*2...N-フェニル-N'-インプロピル-p-フェニレンジアミン

*3...ジブチルフルボレート

*4...N-オキジエチレン-2-ペンゾイルソリルスルフェンアミド

*5...ジフェニルアジニジン

前記第1表に示す測定結果より次のことが確認された。

実施例1および2並びに比較例1〜3はいずれも氷雪路走行を重視したスタッドレスタイヤであるが、本発明のゴム組成物を用いた実施例1および2のものは比較例1〜3のものに比し-20℃と0℃の貯蔵弾性率E'が小さく、氷雪路での路面把握が優れているのみならず、老化前後の硬度的変化が極めて小さいことからこのようなハイオイル系配合での最大の問題である経時変化に対しても有利である。更にまた実施例1および2のタイヤはいずれも比較例1〜3のタイヤに比し耐摩耗性も改良される。

次に、実施例3および比較例4はいずれもオールシーズン低燃費タイヤの配合例であるが、この場合実施例3のタイヤでは比較例4のタイヤに比し、-20℃と0℃のE'が小さく、0℃のtan δが大きく、また60℃のtan δが小さいことから、かかるタイヤに要求される氷雪路および湿潤路での操縦安定性、低燃費性能、耐摩耗性等の諸性能

の測定結果の全てに亘り改良される。

(発明の効果)

以上説明してきたように本発明のゴム組成物では、これをタイヤのトレッドゴムに適用した場合、タイヤの低燃費性能や乾燥路面、湿潤路面および氷雪路面の走行安定性といった性能を犠牲にすることなく耐摩耗性等の諸性能を改良することができ、しかもそれを長期に亘り維持することができるという効果が得られる。

特 許 出 願 人 株式会社 プリヂストン

代 理 人 弁 理 士 杉 村 暁 秀

同 弁 理 士 杉 村 興 作